

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123879

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

(21)Application number : 10-294148

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 15.10.1998

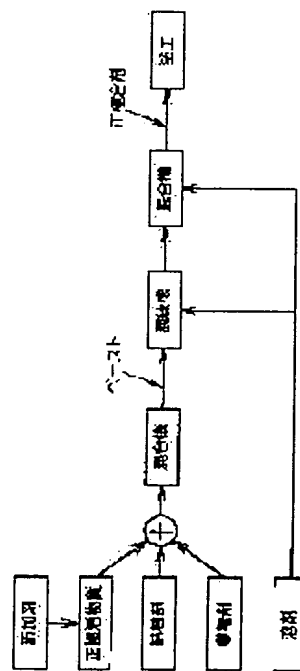
(72)Inventor : SATO KAZUYA
WATANABE FUJIIKO
KIKUCHI TAKEHARU

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE MIX AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method of a positive mix capable of increasing volume density after coating and increasing battery capacity, and provide a lithium ion secondary battery with high capacity and high safety using the positive mix.

SOLUTION: A positive active material containing aluminum for safety, a binder, and a conductor are dry-mixed with a mixer such as a planetary mixer, paste which a mixture is kneaded with a kneader such as a biaxial extruding type kneader, a preparation solid content is adjusted to 80–95%, then the paste and a solvent are mixed again with the mixer to disperse, and a positive mix is obtained. A lithium ion secondary battery is assembled by using the positive mix obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-123879

(P2000-123879A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C
4/04		4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-294148

(22) 出願日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 佐藤 一弥

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 渡辺 富二彦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 菊池 健晴

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

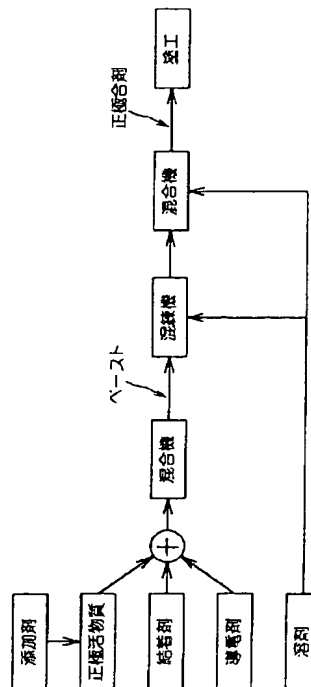
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極合剤の製造方法とリチウムイオン2次電池

(57) 【要約】

【課題】 塗工した後の体積密度を増大させ、電池容量の増大を図る正極合剤の製造方法と、この正極合剤を用いた高容量で安全性の高いリチウムイオン2次電池を提供する。

【解決手段】 安全対策のためにアルミニウムを添加した正極活物質と、結着剤と、導電剤とを、例えばプラネタリーミキサー等の混合機で乾式混合し、つぎにその混合物であるペーストを、例えば2軸押し出し型混練機等の混練機で混練して、仕込み固形分を80～95%にし、その後、再度混合機でペーストと溶剤を混合し、分散を実施して正極合剤を作成する。また、この製造方法で作成した正極合剤を用いてリチウムイオン2次電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン2次電池の正極合剤の製造方法であって、
発熱用の添加剤を加えた正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合機で混合する第1の工程と、
前記第1の工程で混合された物質を混練機で混練する第2の工程と、
前記第2の工程で混練された物質と溶剤とを混合機で混合する第3の工程とからなることを特徴とする正極合剤の製造方法。

【請求項2】 前記添加剤はアルミニウムであることを特徴とする、請求項1に記載の正極合剤の製造方法。

【請求項3】 前記混練機に投入する正極合剤混合物の固形成分は80重量%以上、95重量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の正極合剤の製造方法。

【請求項4】 前記混合機はプラネタリーミキサーであることを特徴とする、請求項1に記載の正極合剤の製造方法。

【請求項5】 前記混練機はエクストルダであることを特徴とする、請求項1に記載の正極合剤の製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載の製造方法により作成された正極合剤を用いたことを特徴とするリチウムイオン2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池容量を向上させる正極合剤の製造方法と、この製造方法により作成された正極合剤を用いるリチウムイオン2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子情報機器や携帯電話の普及に伴い、2次電池の需要が急速に拡大しており、余剰電力の備蓄用途や電気自動車用途など、新たな分野での需要も期待され、これに伴い電池の高容量化が一層強く要求されるようになってきている。

【0003】その中でも従来の2次電池と比較して、単位体積、単位重量当たりの放電容量が大きいリチウムイオン2次電池の開発が進んでおり、特開平08-124598号公報に示されているようにリチウムイオン2次電池の構造に限らず、製造方法の検討も行なわれてきている。

【0004】つぎに、従来の正極合剤と負極合剤の製造方法について説明する。正極合剤、負極合剤は一般に混合機であるプラネタリーミキサーによって混合が行なわれ、ペースト化されるものであった。この混合工程は、活物質と結着剤を吸着させるための工程として重要であり、塗料の分散性を向上させるためプラネタリーミキサーが使用されている。

【0005】正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、溶剤を混合した正極活物質組成の懸濁液をプラネタリーミキサーにて混合し、スラリー状の混合物として作成さ

れ、同様に負極合剤は負極活物質、添加剤、結着剤、溶剤を混合した負極活物質組成の懸濁液をプラネタリーミキサーにて混合し、スラリー状の混合物として作成される。

【0006】図7は従来の正極合剤の製造工程を示す図であって、正極活物質、導電剤、結着剤、溶剤をプラネタリーミキサーで混合するものである。例えば、始めに予備の混合として20分行き、つぎに本混合として2時間行き、NV（全塗料重量に対する全固形分比）を82.8%とする。さらに、1時間分散して、NVを75.8%とし、正極合剤を作成するものである。

【0007】上述したようにして作成された正極合剤を、正極基材である厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布して正極電極を形成する。塗布形状は両面とも、塗布長160mm、未塗布部分長30mmの繰り返しで、両面の塗り始め、および塗り終わりの位置は一致させる。プレスが必要であれば一般的なプレスロール装置によりプレスすることができる。

【0008】また、負極合剤は、負極基材である厚さ10μmの銅箔の両面に塗布して負極電極を形成する。塗布形状は両面とも、塗布長160mm、未塗布部分長30mmの繰り返しで、両面の塗り始め、および塗り終わりの位置は一致させる。正極電極と同様にプレスが必要であれば一般的なプレスロール装置によりプレスすることができる。

【0009】これら正極電極と負極電極にそれぞれリード線を溶着し、さらに互いの活物質層が対向するように貼り合わせた後、圧着し、電池素子を構成する。この電池素子と、他の通常の電池構成部材とでリチウムイオン2次電池を形成する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】さて、上述した活物質を用いるリチウムイオン2次電池の高容量化対策の1つとして正極活物質の小径化が行なわれている。しかしながら正極を小径化することで高電圧効果により負荷特性が向上し、高出力が得られやすくなるという利点はあるものの、安全性が低下するという問題があった。

【0011】従って本発明の課題は、塗工した後の体積密度を増大させ、電池容量の増大を図ることを目的とする正極合剤の製造方法と、この正極合剤を用いた高容量で安全性の高いリチウムイオン2次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、リチウムイオン2次電池の正極合剤の製造方法であって、発熱用の添加剤を加えた正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合機で混合する第1の工程と、前記第1の工程で混合された物質を混練機で混練する第2の工程と、前記第2の工程で混練された物質と溶剤とを混合機で混合する第3の工程とからなる正極

合剤の製造方法である。

【0013】また、前記添加剤はアルミニウムを用いることとする。

【0014】また、前記混練機に投入する正極合剤混合物の固形成分は80重量%以上、95重量%以下であることとする。

【0015】また、前記混合機はプラネタリーミキサーであることとし、前記混練機はエクストルダであることとする。

【0016】さらに、上述した製造方法により作成された正極合剤を用いリチウムイオン2次電池を構成して上記課題を解決する。

【0017】本発明の正極合剤の製造方法によると、混練機を用い、仕込み固形分を限定することで2次凝集活物質が効率よく1次粒子に混練され、さらに次工程の混合機で分散することで、凝集しやすく分散性の悪い活物質に対して、1次粒子までの分散性とその安全性の向上が図られる。

【0018】また、本発明の製造方法で作成された正極合剤を用いることで、安全性が高く、電池容量の大きなリチウムイオン2次電池が形成される。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は正極合剤の作成において、正極用の材料を混合機で混合してペーストにし、さらにこのペーストを混練機により混練処理を行いペーストの分散性を向上させることで、塗工後の体積密度を上昇させ、電池容量の増大を図ることを特徴としている。尚、正極の材料組成は従来のものと同一である。また、負極合剤は従来のものと同一のものを用いる。

【0020】本発明の実施形態について図1～図6を参照して説明する。ここで図1は本発明にかかわる正極合剤の製造工程を示す図であり、図2は本発明に用いられる混練機の1例である2軸押し出し型混練機であり、図3は本発明に用いられる混合機の1例であるプラネタリーミキサーである。また、図4は本発明の製造方法により製造された正極合剤の面積密度と体積密度を示す図であり、図5は体積密度上昇率を示す図であり、図6は本発明の製造方法により製造された正極合剤を用いた電池の電池容量を示す図である。

【0021】本発明者等は上記課題の解決のため、鋭意検討した結果、安全対策のためにアルミニウムを添加した正極活物質と、結着剤と、導電剤とを、例えばプラネタリーミキサー等の混合機で乾式混合し、つぎにその混合物であるペーストを、例えば2軸押し出し型混練機等の混練機で混練して、仕込み固形分を80～95%にし、その後、再度混合機でペーストと溶剤を混合し、分散を実施して正極合剤を作成する製造方法を開発するに至った。

【0022】つぎに正極合剤の製造工程について説明する。図1に示すように、まず添加剤を加えた正極活物質

と、結着剤と、導電剤とをプラネタリーミキサーで乾式混合を行う。尚、乾式混合では結着剤としてN-メチルピロドリン（以下、「NMP」と記す）溶解バインダーを使用し、NV=5%とする。この混合物に仕込み固形分が80～95%となるように溶剤を加え、混練機である2軸押し出し型混練機でNV=82.8%となるように1～2回の混練を行なう。さらにこの混練物に溶剤を加え、プラネタリーミキサーで分散し、NV=75.0%である正極合剤を作成する。

【0023】この分散後の正極合剤を正極基板である厚さ20μmのアルミニウム箔に全厚180μmの厚みになるように塗工する。塗工後の電極シートから従来と同様に正極電極を形成する。尚、負極合剤と負極電極は従来の製造方法で作成する。

【0024】この製造方法によると、正極合剤はその全体にわたって均一になり分散性が向上する。また、添加物としてアルミニウムを用いることで発熱する温度が高くなり、活物質と結着剤との吸着が向上する。尚、低い温度で発熱させると熱膨張が大きくなるという実験結果が得られているため、アルミニウムを添加して温度を高く保っている。そして仕込み固形分を80～95%にしたペーストを溶剤と共に混合し、このように作成された正極合剤を基材に塗布すると、従来のものに比べて体積密度が増加するという結果が得られている。

【0025】つぎに、実施例と比較例に基づき、本発明についてさらに詳しく説明する。尚、電極材料はここに記載されるものに限定するものではなく、同様の特性を有するいかなる材料を用いてもよいことは当然である。

【0026】＜正極活物質＞正極活物質は Li_xMO_2 で表されるリチウム複合酸化物を使用することができる。尚、Mは遷移金属であって、好ましくはCo、Ni、Mnの中の少なくとも1種であり、より好ましくはCoである。また、Xは充放電の状態にかかわらず $0.05 \leq X \leq 1.10$ を満足させる数である。

【0027】このようなリチウム複合酸化物は、例えばリチウムおよび遷移金属のそれぞれの塩、例えば炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等を原料として製造することができる。所望の組成に応じてリチウム塩原料および遷移金属原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後に、酸素存在雰囲気下で600℃～1000℃の温度範囲で加熱燃焼することにより製造することができる。

【0028】尚、各成分の混合方法は、特に限定されたものではなく、粉末状の塩類をそのまま乾式の状態で混合してもよく、或いは粉末状の塩類を水に溶かして水溶液の状態で混合してもよい。

【0029】＜負極活物質＞リチウムイオンをドーピングし、且つ脱ドーピングする炭素材料としては、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材

料や、結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で処理した高結晶性炭素材料等を使用することができる。

【0030】例えば、熱分解炭素類、コークス（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を所定の温度で焼成し炭化したもの）、炭素繊維、活性炭等を用いることができる。中でも、面間隔が3.70オングストローム以上、真密度が1.70g/mm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを持たない低結晶性炭素材料や、負極合剤充填の高い真比重が2.10g/mm³以上の高結晶性炭素材料を使用することができる。

【0031】＜結着剤＞本発明にかかわるリチウムイオン2次電池の正極、負極は上述した炭素材料、例えばリチウムイオンをドーブし、且つ脱ドーブ可能な炭素材料を粉末化し、これをフッ素系バインダー、例えばポリフルオロビニリデン樹脂と共に均一に混合し、その混合物をNMPに均一に分散させて、正極合剤スラリー、および負極合剤スラリーを作成する。

【0032】この正極合剤スラリーを正極集電体上に、また、負極合剤スラリーを負極集電体上に塗布して乾燥することにより正極電極、負極電極を作成する。ここで正極集電体として例えばアルミニウムが、また、負極集電体として例えば銅箔が用いられる。

【0033】＜非水溶媒＞本発明にかかわるリチウムイオン二次電池において使用する非水電解液の非水溶媒としては、従来より種々の非水電解液2次電池に用いられている非水溶媒を用いることができる。例えば、高誘電率溶媒である炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン等や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル等がある。

【0034】以上のような非水溶液に溶解させて、非水電解液を調整する際に使用する電解質としては、一般に、伝導イオン種により異なるが、伝導イオン種がリチウムイオンである場合にはLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCl、LiBr、*

＜比較例1＞

正極合剤組成

正極活物質：LiCoO₂（コバルト酸リチウム） 100重量部
平均粒径20μm

導電剤：グラファイト 26重量部

結着剤：ポリフルオロビニリデン樹脂（NV=5%） 30重量部

溶剤：NMP 52重量部

負極合剤組成

正極活物質：グラファイト 100重量部

添加剤：しゅう酸 4重量部

結着剤：ポリフルオロビニリデン樹脂（NV=5%） 80重量部

*CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li等を用いることができる。これらは単独でも2種類以上を混合してもよい。

【0035】＜電池製作＞上述した電池材料を用い、従来の電池製法にのっとりリチウムイオン2次電池を作成する。また、電池形状は特に限定することではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることが可能である。

【0036】つぎに、本発明の正極合剤の製造方法に適用される混練機と混合機について説明する。まず、図2は2軸押し出し型混練機1の断面図であって、ペーストは材料投入口2から投入され、モータ3によって回転するシャフト4に取り付けられたスクリーエレメント5によって搬送される。搬送されたペーストはシャフト4に取り付けられたニーディングディスク6とバレル7とのギャップ間を通過する際に混練が行なわれ、その後、ペースト排出口8より混練物が排出される。

【0037】図3はプラネタリーミキサー11の断面図であって、モータ12によって回転する先端に円盤を有するディスパー13、モータ12によって遊星状に回転する2組のブレード14がプラネタリータンク15内に設けられている。プラネタリータンク15内に投入された2軸押し出し型混練機1からの混練物であるペースト17は、ブレード14の回転によりブレード14とタンク壁面16との間で強い剪断力を受けて分散され、さらに回転しているディスパー13により、その分散性は一層向上する。

【0038】つぎに、上述したようにして作成される電極合剤、電池材料を用い、製造条件を変えて、実施例1～6、比較例1～2のUS-18650タイプの電池を作成し、特性を測定した。尚、2軸押し出し型混練機による、正極活物質、結着剤、導電剤、溶剤の混練においては、全重量に対する全固形分比（NV）を70%以上、95%以下とした。これは70%未満では混練物に対して十分な剪断力が働かず、一方、溶剤が少なく95%を超えると、活物質を含む無機粉体を十分に湿潤させることができないため、2次凝集活物質を1次粒子まで十分な混練ができないためである。

【0039】

各々の合剤について、それぞれを従来の製造方法と同様に混合機により混合して正極合剤、負極合剤を作成し、これを用いて電池を作成した。

【0040】＜比較例2＞比較例1の正極合剤で固形分を70%（NMPを68重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で1回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分70.0%となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0041】＜実施例1＞比較例1の正極合剤で固形分を80%（NMPを39重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で1回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分75.0%（NMPを13重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0042】＜実施例2＞比較例1の正極合剤で固形分を83%（NMPを32重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で1回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分72.5%（NMPを27重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0043】＜実施例3＞比較例1の正極合剤で固形分を90%（NMPを17重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で1回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分75.0%（NMPを35重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

* 極合剤を用い、電池を作成した。

【0044】＜実施例4＞比較例1の正極合剤で固形分を95%（NMPを8重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で1回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分75.0%（NMPを44重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0045】＜実施例5＞比較例1の正極合剤で固形分を83%（NMPを32重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で2回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分75.0%（NMPを20重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0046】＜実施例6＞比較例1の正極合剤で固形分を83%（NMPを32重量部含む）の混合物を2軸押し出し型混練機で2回処理し、さらにその混練物をプラネタリーミキサーで分散固形分72.5%（NMPを27重量部含む）となるように分散して正極合剤とする。負極合剤は比較例1と同一である。これら正極合剤と負極合剤を用い、電池を作成した。

【0047】上記実施例1～6、比較例1～2の正極合剤の面積密度（ mg/cm^2 ）、体積密度（ mg/cm^3 ）、および作成した電池の容量（ nAh ）を測定し、その結果を表1、図4、図5、図6に示す。図4は面積密度と体積密度の関係を示し、図5は体積密度上昇率を示し、図6は電池容量を示している。

【0048】

【表1】

項目	EXT Pass回数	混練固形分 %	分散固形分 %	面積密度 mg/cm^2	体積密度 mg/cm^3	体積密度上昇率 %	電池容量 mAh	判定
比較例1	0	83.0	75.0	16.16	1.65	Ref	1500	×
比較例2	1	70.0	70.0	16.52	1.67	1.0	1550	△
実施例1	1	80.0	75.0	20.23	2.01	17.5	1700	○
実施例2	1	83.0	72.5	22.41	1.85	19.5	1750	○
実施例3	1	90.0	75.0	18.03	1.74	9.6	1650	○
実施例4	1	95.0	75.0	17.05	2.24	3.6	1600	○
実施例5	2	83.0	75.0	31.68	2.07	33.0	1950	◎
実施例6	2	83.0	72.5	19.74	1.68	23.2	1800	○

【0049】尚、正極塗料の分散性の向上を確認するため、基材に塗工する塗工量を一定にして、乾燥させたときの電極の重量および全厚を混合機のみ製の塗料と、混合機と混練機を使用した製法塗料を比較し、面積密度を算出する。また、面積密度は、塗料の重量換算のみで算出されるため、塗りムラや乾燥不良の影響を受け易い。従って、分散性の比較には、重量と全厚から算出さ※50

※れる体積密度を用いる。これは分散性が向上すると、同じ塗工量でも活物質が密に詰め込まれるため重く厚くなるからである。

【0050】電池容量の測定は次のようにして行い、平均を求めた。尚、測定に使用した電池は各例それぞれ256個である。一般環境（25℃、60RH%）で12時間放置した後、50mAの定電流で充電し、さらに

4. 2V定電圧条件で1時間充電した。つぎに電流50mAで終止電圧3.0Vまで放電し電池容量を求めた。

【0051】表1、図4、図5、図6より、プラネタリーミキサーで混合した後、2軸押し出し型混練機で混練処理した正極合剤は、分散性が向上し、体積密度が増大することがわかる。また、この正極合剤を用いた電池はその容量が増大することがわかる。

【0052】尚、本発明は上述した2次電池に限ることなく、本発明の技術的思想が適用できる他の構造の電池に用いてもよいことは当然である。

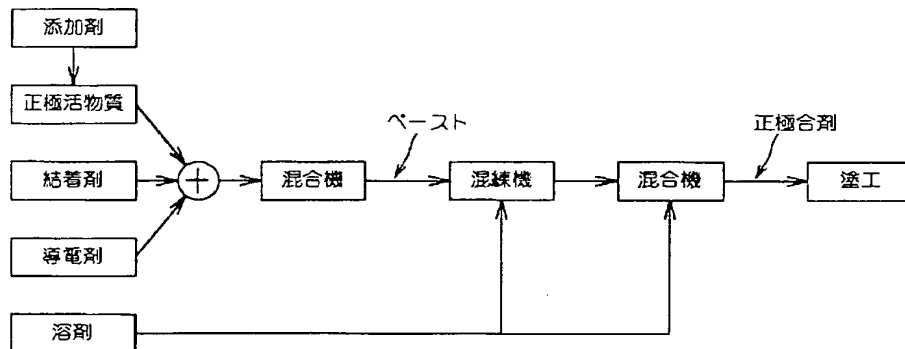
【0053】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように本発明によると、正極合剤の作成において混合機を通した後、さらに混練機で混練し、その後、混合機で分散させることにより、正極合剤の体積密度が増大し、従って、電池容量の大きなリチウムイオン2次電池を提供することが可能となる。

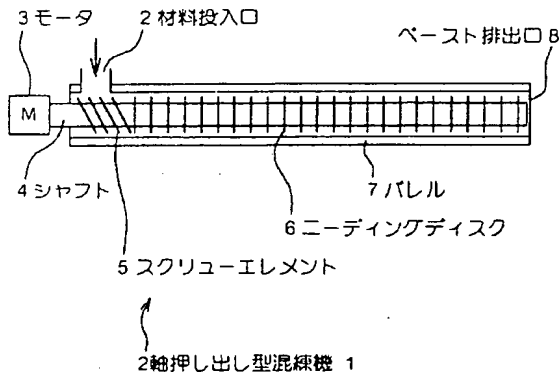
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかわる正極合剤の製造工程を示す

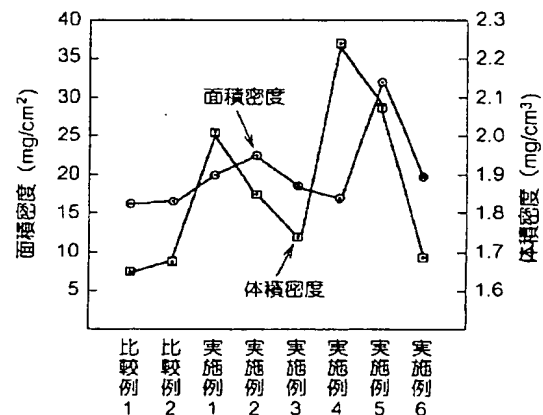
【図1】



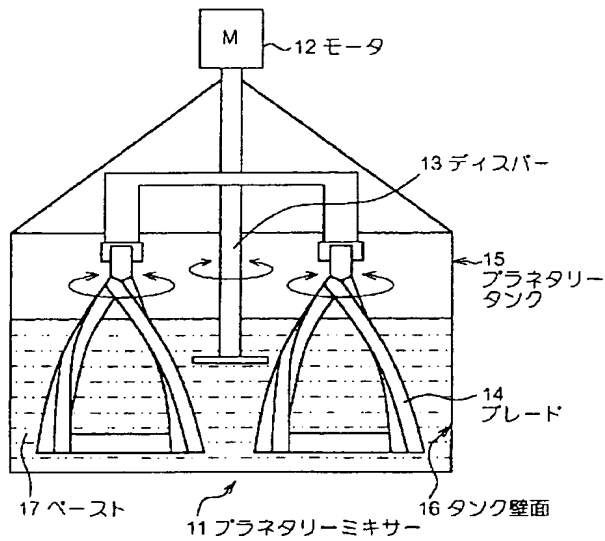
【図2】



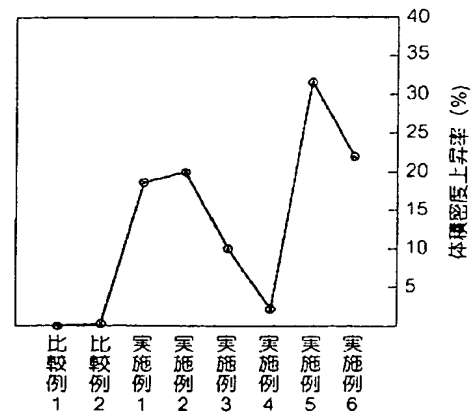
【図4】



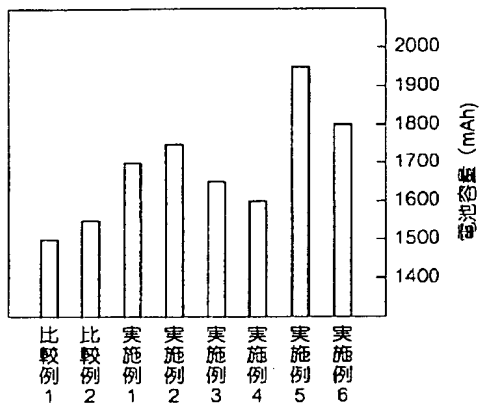
【図3】



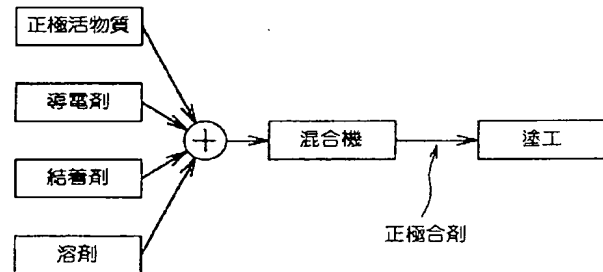
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL06 AL07
AM01 AM02 AM03 AM07 BJ02
BJ03 CJ08 DJ08 EJ11 HJ01